

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-295894

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 3 F 7/039

H 0 1 L 21/027

識別記号

6 0 1

F I

G 0 3 F 7/039

H 0 1 L 21/30

6 0 1

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平10-96205

(22) 出願日 平成10年(1998)4月8日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

(54) 【発明の名称】 レジスト材料とその調製方法、及びレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性を有して、特性の樹脂ロットごとのばらつきのない化学増幅型レジスト材料の提供。

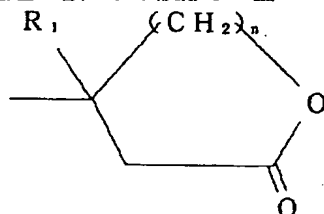
【解決手段】 少なくとも、脂環式炭化水素構造を含む保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有する第1のモノマー単位と、ラクトン構造を含む保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有する第2のモノマー単位との共重合により酸感応性共重合体を調製して基材樹脂とするに当たり、第1及び第2のモノマー単位のそれぞれに対応する単量体をそれらの単量体の消費量に応じて重合反応系に添加することによって共重合体を調製するように構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも下記の第1及び第2のモノマー単位：脂環式炭化水素構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第1のモノマー単位、及びラクトン構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第2のモノマー単位、

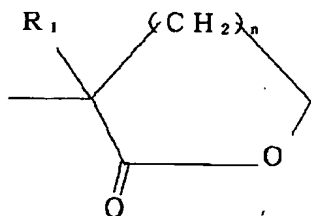
の共重合により形成されたものである酸感応性共重合体と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなる化学増幅型レジスト材料において、前記酸感応性共重合体が、前記第1及び第2のモノマー単位のそれぞれに対応する単量体をそれらの単量体の消費量に応じて重合反応系に添加することによって調製したものであることを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

【請求項2】 前記酸感応性共重合体が、前記第1及び第2のモノマー単位と、それらのモノマー単位の保護基とは異なる保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当*



(I)

【化2】



(II)

(上式において、

R_1 は、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、そして n は1～4の整数である)により表されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の化学増幅型レジスト材料。

【請求項5】 前記第3のモノマー単位に含まれる保護基が、 t -ブチル基、3-オキソシクロヘキシル基又はテトラヒドロピラニル基であることを特徴とするである請求項2～4のいずれか1項に記載の化学増幅型レジ

* 該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位あるいは極性基又はアルカリ可溶性基を含有する構造単位を有する第3のモノマー単位の共重合により形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載の化学増幅型レジスト材料。

【請求項3】 前記第1のモノマー単位に含まれる保護基の脂環式炭化水素構造が、下記の群：

(1) アダマンタン及びその誘導体

(2) ノルボルナン及びその誘導体

(3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体

(4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体

(5) トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,3}〕デカン及びその誘導体

(6) シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ビスシクロヘキサン及びその誘導体

(7) スピロ〔4, 4〕ノナン及びその誘導体

(8) スピロ〔4, 5〕デカン及びその誘導体

からなる群から選ばれた1員に由来するものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の化学増幅型レジスト材料。

【請求項4】 前記第2のモノマー単位に含まれるラクトン構造が、次式(I)又は(II)：

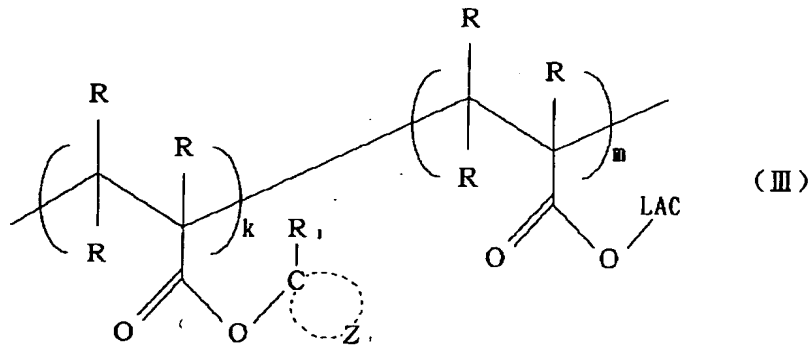
【化1】

ト材料。

【請求項6】 前記モノマー単位に含まれるアルカリ可溶性基が、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基又はフェノール基であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の化学増幅型レジスト材料。

【請求項7】 前記酸感応性共重合体が、次式(III)により表される2成分共重合体：

【化3】



(上式において、

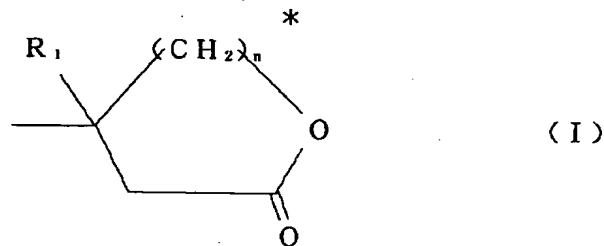
Rは、同一もしくは異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子又は置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、

R₁は、置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、

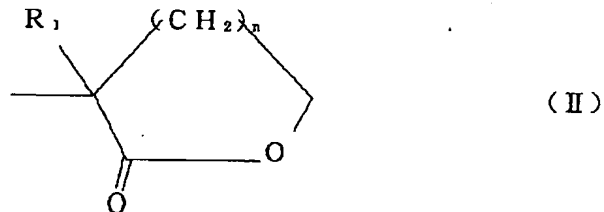
* Zは、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表し、

LACは、次式(I)又は(II)により表されるラクトン構造：

【化4】



【化5】



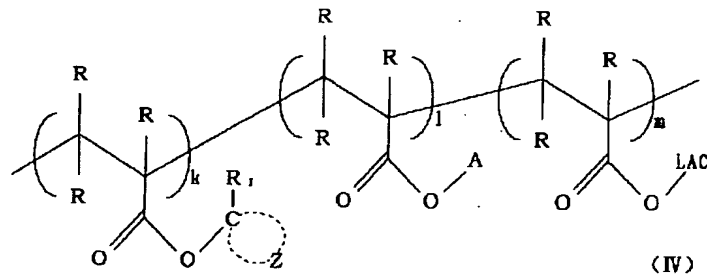
を表し、ここで、R₁は、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、そしてnは1～4の整数であり、そしてk及びmは、それぞれ、当該酸感応性2成分共重合体を構成するモノマー単位の数でありかつそれらの比k：

mは、モル比で表して、45～90：10～55であ ※

※る)であることを特徴とする請求項1に記載の化学増幅型レジスト材料。

【請求項8】 前記酸感応性共重合体が、次式(IV)により表される3成分共重合体：

【化6】



(上式において、

Rは、同一もしくは異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子又は置換もしくは非置換の、1～4個の炭素

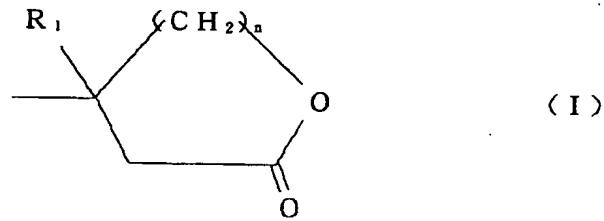
原子を有している炭化水素基を表し、

R₁は、置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、

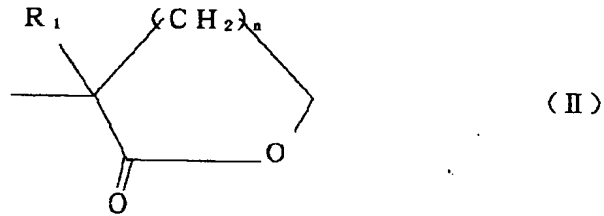
Zは、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表し、

LACは、次式(I)又は(II)により表されるラク*

* トン構造：
【化7】



【化8】



を表し、ここで、R_kは、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭

化水素基を表し、そしてnは1～4の整数であり、
Aは、酸により脱離可能な、前記Z及びLAC構造以外の保護基を表し、そしてk、l及びmは、それぞれ、当該酸感応性3成分共重合体を構成するモノマー単位の数でありかつそれらの比k:l:mは、モル比で表して、45～75:15～40:10～35であり、また、記載のモノマー単位の繰り返しの順序は任意に変更可能であることを特徴とする請求項1又は2に記載の化学増幅型レジスト材料。

【請求項9】 少なくとも下記の第1及び第2のモノマー単位：脂環式炭化水素構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第1のモノマー単位、及びラクトン構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第2のモノマー単位、の共重合により形成されたものである酸感応性共重合体と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなる化学増幅型レジスト材料を調製する方法において、前記酸感応性共重合体を、前記第1及び第2のモノマー単位のそれぞれに対応する単量体をそれらの単量体の消費量に応じて重合反応系に添加することによって調製する工程を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト材料の調製方法。

【請求項10】 前記酸感応性共重合体が3成分共重合体であり、かつ当該3成分共重合体を、前記第1及び第2のモノマー単位のそれぞれに対応する単量体と、それらのモノマー単位の保護基とは異なる保護基により保護

されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位あるいは極性基又はアルカリ可溶性基を含有する構造単位を有する第3のモノマー単位に対応する単量体とをそれらの単量体の消費量に応じて重合反応系に添加することによって調製することとを特徴とする請求項9に記載の化学増幅型レジスト材料の調製方法。

【請求項11】 前記重合反応系がラジカル溶液重合系であることを特徴とする請求項9又は10に記載の化学増幅型レジスト材料の調製方法。

【請求項12】 前記重合反応系において、前記単量体の重合を重合開始剤及び連鎖移動剤の存在において実施し、かつ前記酸感応性共重合体の分子量の制御を前記重合開始剤及び連鎖移動剤の添加の調整により行うことを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載の化学増幅型レジスト材料の調製方法。

【請求項13】 前記酸感応性共重合体の分散度が1.7以下であることを特徴とする請求項9～12のいずれか1項に記載の化学増幅型レジスト材料の調製方法。

【請求項14】 少なくとも下記の第1及び第2のモノマー単位：脂環式炭化水素構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第1のモノマー単位、及びラクトン構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第2のモノマー単位、の共重合により形成されたものでありかつ、その共重合の際、前記第1及び第2のモノマー単位のそれぞれに対応する単量体をそれらの単量体の消費量に応じて重合反

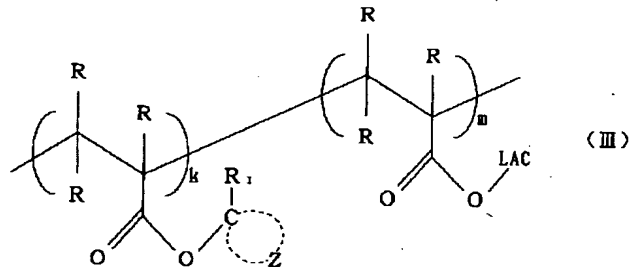
応系に添加した酸感応性共重合体と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤を含む化学増幅型レジスト材料を被処理基板上に塗布してレジスト膜を形成し、前記被処理基板上のレジスト膜を前記酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項15】 前記酸感応性共重合体が、前記第1及び第2のモノマー単位と、それらのモノマー単位の保護*

*基とは異なる保護基により保護保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位あるいは極性基又はアルカリ可溶性基を含有する構造単位を有する第3のモノマー単位の共重合により形成されたものであることを特徴とする請求項14に記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項16】 前記酸感応性共重合体が、次式(III)により表される2成分共重合体：

【化9】



(上式において、

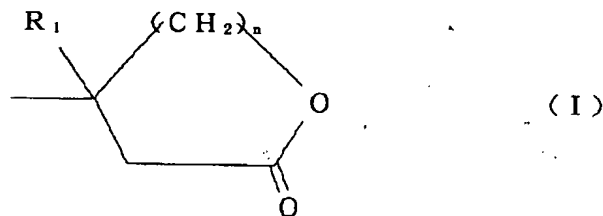
Rは、同一もしくは異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子又は置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、

R₁は、置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、

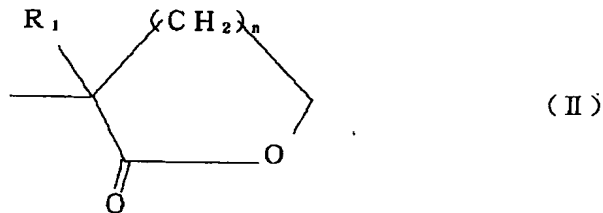
※Zは、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数の原子を表し、

LACは、次式(I)又は(II)により表されるラクトン構造：

【化10】



【化11】

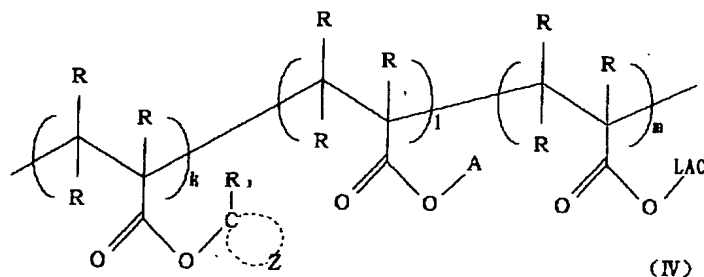


を表し、ここで、R₁は、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、そしてnは1～4の整数であり、そしてk及びmは、それぞれ、当該酸感応性2成分共重合体を構成するモノマー単位の数でありかつそれらの比k:mは、モル比で表して、45～75:25～55であ

る)であることを特徴とする請求項14に記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項17】 前記酸感応性共重合体が、次式(IV)により表される3成分共重合体：

【化12】



(IV)

(上式において、

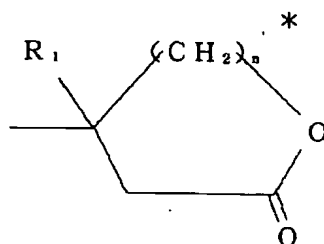
Rは、同一もしくは異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子又は置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、

R₁は、置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、

10* Zは、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表し、

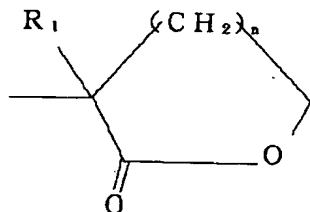
LACは、次式(I)又は(II)により表されるラクトン構造:

【化13】



(I)

【化14】



(II)

を表し、ここで、R₁は、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、そしてnは1～4の整数であり、

Aは、酸により脱離可能な、前記Z及びLAC以外の保護基を表し、そしてk、l及びmは、それぞれ、当該酸感応性3成分共重合体を構成するモノマー単位の数でありかつそれらの比k:l:mは、モル比で表して、45～75:15～40:10～35であり、また、記載のモノマー単位の繰り返しの順序は任意に変更可能である)であることを特徴とする請求項14又は15に記載のレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト材料に関し、さらに詳しく述べると、高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性を有する化学増幅型レジスト材料に関する。本発明はまた、かかる新規なレジスト材料の調製方法、特に、基材樹脂として使用する酸感応性共重合体の調製方法に関する。さらに、本発明は、本発明のレジスト材料を使用したレジストパターンの形成

方法に関する。本発明によるレジスト材料は、その優れた特性のため、半導体集積回路等の半導体装置の製造に有利に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されており、また、これとともに、集積回路の最小パターンはサブミクロン領域に及び、更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行って所望のパターンの潜像を形成した後、現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術が必須である。そして、このリソグラフィに使用する回路パターン焼き付けのための露光光源として、g線(波長436nm)、i線(波長365nm)の紫外線光が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より波長の短い遠紫外線光、真空紫外光、電子線(EB)、X線などが光源として使用されるようになってきている。特に最近では、エキシマレーザ(波長248nmのKrFレーザ、波

長193nmのArFレーザ)が露光光源として注目されかつ微細パターンの形成に有効であると期待されており、特にKrFレーザはすでに微細パターンの形成に使用されている。なお、本願明細書では、「放射線」なる語を用いた場合、これらのさまざまな光源からの光、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外光、電子線、X線、各種レーザ光等を意味するものとする。

【0003】より短波長である遠紫外・真空紫外領域の露光光を用いてサブミクロンパターンを形成するためには、使用するレジスト材料が、優れた透明性と優れたドライエッチング耐性とを有していることが必要である。本発明者らは、脂環式炭化水素構造を有するアクリル系樹脂と酸発生剤とを含む化学増幅型レジストがこうした特性を備えているということを先に明らかにし、特許出願した(例えば特開平4-39665号公報を参照されたい)。また、特開平9-73173号公報では、さらに安定したパターンングを可能とするために、脱離型環状炭化水素基の導入を提案した。すなわち、この公開特許公報では、脂環式炭化水素基含有部分として酸脱離構造のものを採用して脂環式炭化水素基を除くことにより、現像時のパターンの剥離の低減が可能な化学増幅型レジストが提案されている。さらに、特開平9-90637号公報ではラクトン構造の導入も提案した。すなわち、この公開特許公報では、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する酸感応性重合体と酸発生剤とを含む化学増幅型レジスト材料において、その酸感応性重合体の保護基としてラクトン構造を導入することによって、実用可能な感度で、密着性にすぐれた微細なポジティブパターンを形成することが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らがすでに明らかにしている化学増幅型レジスト材料は、上記したように注目すべき多くの効果を奏するものであり、特に、脱離型環状炭化水素基とラクトン構造を併せて有するレジスト材料は、非常に高性能であるという点で注目に値する。しかし、このような優れたレジスト材料にも、解決されなければならない課題は依然として残されている。すなわち、この種のレジスト材料の場合、その特性がロットごとにはばらつく傾向にあり、また、収率の向上や、パターンプロファイル及びプロセスマージンの改善を行うことも望ましい。

【0005】本発明の第1の目的は、したがって、上記したような従来の技術の問題点を解決して、脱離型環状炭化水素基とラクトン構造を併せて有するタイプのレジスト材料においてその基材樹脂の構造に由来する多くの特性を損なうことなく、すなわち、高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性を維持しつつ、特性の樹脂ロットごとにはばらつきを解消し、あわせて、収率の向上や、パターンプロファイル及びプロセスマージンの改善を行うことのできる化学増幅型レジスト材料を提

供することにある。

【0006】本発明のもう1つの目的は、そのような化学増幅型レジスト材料の調製方法を提供することにある。本発明のさらにもう1つの目的は、そのような化学増幅型レジスト材料を使用したレジストパターンの形成方法を提供することにある。本発明の上記した目的及びそれ以外の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記したような課題を解決すべく鋭意研究の結果、従来の上記したタイプの化学増幅型レジスト材料の場合、それを構成する基材樹脂である酸感応性共重合体の分散度は通常2〜3程度と比較的に大きく、このため、樹脂ロットのばらつきを生じやすく、さらには精製が困難なことに加えて、精製段階での不所望な樹脂の除去に原因する損失も大きく、収率を損なう原因となっているという知見を得た。また、樹脂の分子量分布が広く広範囲の分子量を含んでいるため、良好なプロファイル及び露光マージンを得ることは困難であるということも見出した。これらの知見及び発見に基づいて、本発明者は、次のような発明を完成した。

【0008】本発明は、1つの面において、少なくとも下記の第1及び第2のモノマー単位：脂環式炭化水素構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第1のモノマー単位、及びラクトン構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第2のモノマー単位、の共重合により形成されたものである酸感応性共重合体と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなる化学増幅型レジスト材料において、前記酸感応性共重合体が、前記第1及び第2のモノマー単位のそれぞれに対応する単量体をそれらの単量体の消費量に応じて重合反応系に添加することによって調製したものであることを特徴とする化学増幅型レジスト材料にある。

【0009】また、本発明は、そのもう1つの面において、少なくとも下記の第1及び第2のモノマー単位：脂環式炭化水素構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第1のモノマー単位、及びラクトン構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第2のモノマー単位、の共重合により形成されたものである酸感応性共重合体と、放射線露光により酸を

発生する酸発生剤とを含んでなる化学増幅型レジスト材料を調製する方法において、前記酸感応性共重合体を、前記第1及び第2のモノマー単位のそれぞれに対応する単量体をそれらの単量体の消費量に応じて重合反応系に添加することによって調製する工程を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト材料の調製方法にある。

【0010】さらに、本発明は、そのもう1つの面において、少なくとも下記の第1及び第2のモノマー単位：脂環式炭化水素構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第1のモノマー単位、及びラクトン構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を有する第2のモノマー単位、の共重合により形成されたものであつかつ、その共重合の際、前記第1及び第2のモノマー単位のそれぞれに対応する単量体をそれらの単量体の消費量に応じて重合反応系に添加した酸感応性共重合体と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含む化学増幅型レジスト材料を被処理基板上に塗布してレジスト膜を形成し、前記被処理基板上のレジスト膜を前記酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターン形成方法にある。

【0011】以下において詳細に説明するけれども、本発明では、特に化学増幅型レジスト材料の基材樹脂として使用する酸感応性共重合体の重合プロセスに特徴がある。すなわち、酸感応性共重合体をその出発物質としての単量体から調製する場合に、従来の重合方法のように、単量体のすべてを反応容器に仕込んだ状態で重合反応を開始させた場合、発生する反応熱のために反応初期の温度制御ができなくなる。このため、得られる共重合体は、先に説明したように分散度の大きな共重合体となり、精製時の損失が大きく、レジスト性能にばらつきが発生する。また、本発明の化学増幅型レジスト材料において用いられる酸感応性共重合体は、以下においても説明するように、好ましくは、1.7以下の分散度に相当する約4000～20000程度の分子量を有するものであるが、従来の重合方法の場合、このような範囲の分子量を有するためには大量の重合開始剤を添加することが必須であった。しかし、重合開始剤は、重合の完了の時点で、反応のために仕込んだものの全量が消費されるわけではないので、共重合体中に残留し、得られるレジスト材料の性能のばらつきあるいは性能の低下を引き起こす要因となっている。

【0012】これに対して、本発明に従い、単量体を、その重合プロセスを監視しつつ、反応消費量に応じて添加することにより、重合開始剤の使用量を最小限に押さ

えることができ、また、それによって、従来の裾広がり分子の分子量分布とは対照的に、ピークが急峻な、換言すると、分散度がより狭い共重合体を得ることが可能になる。さらに、このことにより、精製時の損失を押さえるとともに、安定したレジスト性能を得ることが可能になる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその実施の形態について詳細に説明する。本発明の実施において、化学増幅型レジスト材料の基材樹脂として用いられる酸感応性共重合体は、先にも説明したように、少なくとも下記の第1及び第2のモノマー単位：脂環式炭化水素構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有する第1のモノマー単位、及びラクトン構造を有する保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有する第2のモノマー単位、ならびに、必要に応じて、第1及び第2のモノマー単位の保護基とは異なる保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有するかもしくは極性基又は保護されていないアルカリ可溶性基を含有する第3のモノマー単位、の共重合によって形成されたものである。このような酸感応性2成分又は3成分共重合体は、単独で使用してもよく、あるいは2種類もしくはそれ以上の共重合体を混合して使用してもよい。これらの酸感応性共重合体において、それと組み合わせる酸発生剤から露光の結果として酸が発生せしめられると、第1及び第2のモノマー単位及び、もしも含まれるならば、第3のモノマー単位において保護基により保護されていたアルカリ可溶性基がそれぞれ酸により脱離するので、アルカリ可溶性を呈示することができる。アルカリ可溶性となった共重合体は、したがって、引き続きアルカリ現像によって溶解除去せしめられ、所望とするレジストパターンが得られる。

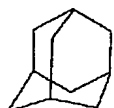
【0014】さらに具体的に説明すると、本発明の実施に有利に使用することのできる酸感応性共重合体は、前記したように、少なくとも第1及び第2のモノマー単位においてアルカリ可溶性基を含有しており、また、3成分共重合体の形成のために第3のモノマー単位が含まれる場合には、そのモノマー単位にも保護されたアルカリ可溶性基が含まれていてもよく、むしろその方が好ましいが、第3のモノマー単位については、それに極性基又は保護されていないアルカリ可溶性基が含まれていてもよい。アルカリ可溶性基としては、化学増幅型レジストの分野において一般的に使用されているいろいろな基を使用することができるけれども、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基、フェノール基などであり、とりわけカルボン酸基が好ましい。極性基としては、シアノ基、ヒドロキシエチル基などがある。

【0015】本発明の酸感応性共重合体において、第1のモノマー単位では、上記のようなアルカリ可溶性のカルボン酸基などが特定の脂環式炭化水素構造を有する保

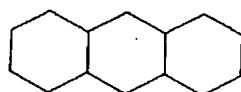
護基によって保護されている。この保護基の脂環式炭化水素構造は、化学増幅型レジストの分野で一般的に用いられている脂環式炭化水素基であることができる。適当な脂環式炭化水素基は、その一例を示すと、次のような化合物を骨格とするものである。

- 【0016】(1) アダマンタン及びその誘導体
 (2) ノルボルナン及びその誘導体
 (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
 (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
 (5) トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン及びその*

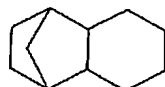
(1)



(3)



(5)



(7)

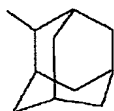


【0018】なお、上式において、(6)は、ビスシクロヘキサンの例である。これらの脂環式炭化水素基のなかでも、本発明の実施において有利に使用できるものは、アダマンタン及びその誘導体を骨格とするもの、例えば、次式のようなアダマンチル基、2-メチルアダマンチル基などである。

アダマンチル基：

【0019】

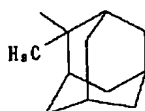
【化16】



【0020】2-メチルアダマンチル基：

【0021】

【化17】



*の誘導体

(6) シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ビスシクロヘキサン及びその誘導体

(7) スピロ〔4, 4〕ノナン及びその誘導体

(8) スピロ〔4, 5〕デカン及びその誘導体

これらの化合物は、それぞれ、次のような構造式で表される：

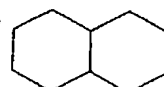
【0017】

【化15】

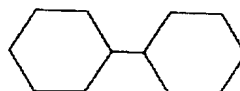
(2)



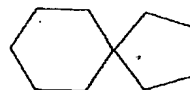
(4)



(6)



(8)

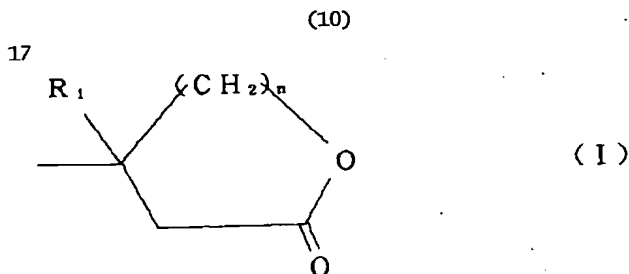


【0022】また、この第1のモノマー単位において、モノマー単位そのものの構造は、この技術分野において一般的ないろいろな構造を採用することができるけれども、通常、(メタ)アクリレート系モノマー単位、すなわち、アクリレート系及びメタアクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、ビニル安息香酸系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位などを包含し、特に(メタ)アクリレート系モノマー単位が好ましい。

【0023】本発明の酸感応性共重合体において、その第2のモノマー単位にはラクトン構造が保護基として含まれることが必須である。ここで、適当なラクトン構造としては、次式(1)又は(11)を挙げるることができる。

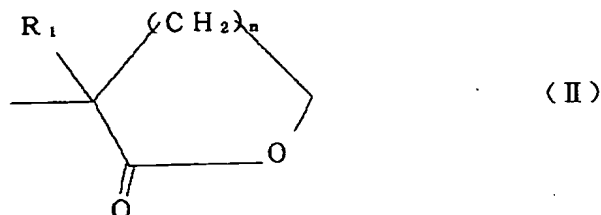
【0024】

【化18】



【0025】

* * 【化19】



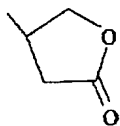
【0026】上式において、 R_1 は、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している直鎖又は分岐鎖の炭化水素基、好ましくは例えばメチル基、エチル基、ブチル基等の低級アルキル基を表し、そして n は1～4の整数である

これらのラクトン構造のなかで、本発明の実施において有利に使用できるものは、例えば、次式のような3-ヒドロキシブチロラクトン、γ-ブチロラクトンなどである。

3-ヒドロキシブチロラクトン：

【0027】

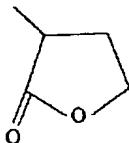
【化20】



【0028】γ-ブチロラクトン：

【0029】

【化21】



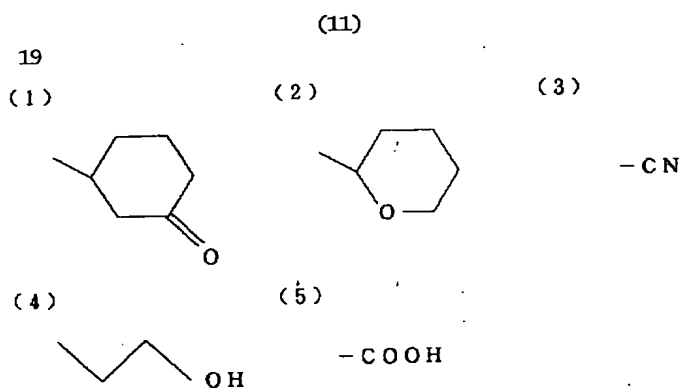
【0030】また、このようなラクトン構造を有する第2のモノマー単位としては、この技術分野において一般的ないろいろな構造を採用することができるけれども、通常、他のモノマー単位と同様に、(メタ)アクリレート系モノマー単位、すなわち、アクリレート系及びメタ

アクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、ビニル安息香酸系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位などを包含し、特に(メタ)アクリレート系モノマー単位が好ましい。

【0031】本発明の酸感応性共重合体において、必要に応じて組み込むことができる第3のモノマー単位には、上記した第1及び第2のモノマー単位の保護基とは異なる保護基により保護されたアルカリ可溶性基が含まれることが望ましく、さもないければ、極性基又はアルカリ可溶性基が含まれていてもよい。ここで、第3のモノマー単位は、この第3のモノマー単位は、酸による脱離能を有し、より低価格のものであるならば、レジスト性能を損なわない限り特に限定されるものではないが、ドライエッチング耐性の面から、保護基中に酸素原子を含まないものあるいは酸素原子の含有量が少ないものが好ましい。したがって、第3のモノマー単位に含まれるべき保護基としては、例えばt-ブチル基、t-アミル基などがあり、とりわけt-ブチル基が有利である。また、この第3のモノマー単位において有利に導入することのできるその他の保護基としては、例えば、それぞれ次式により表されるような、(1)3-オキシシクロヘキシル基、(2)テトラヒドロピラニル基などを挙げることができ、また、必要に応じて用いることのできる極性基又はアルカリ可溶性基としては、例えば、それぞれ次式により表されるような、(3)シアノ基、(4)ヒドロキシエチル基及び(5)カルボキシル基などを挙げることができる。

【0032】

【化22】



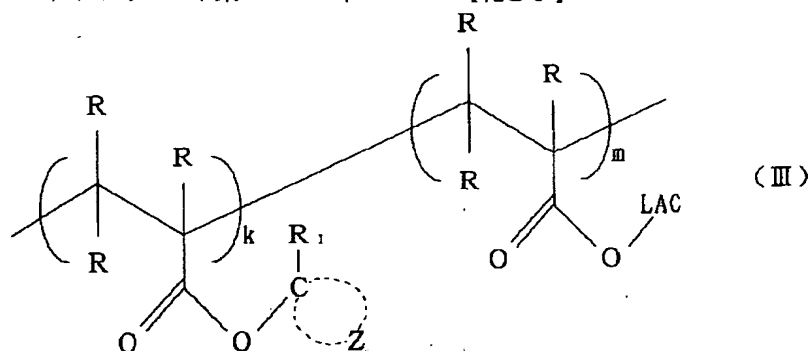
【0033】第3のモノマー単位に含まれるべきアルカリ可溶性基は、特に限定されるものではないけれども、好ましくは、先に説明した第1及び第2のモノマー単位の場合と同様、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基、フェノール基などが好ましく、とりわけカルボン酸基が好ましい。また、モノマー単位そのものの構造は、この技術分野において一般的にいろいろな構造を採用することができるけれども、通常、他のモノマー単位と同様に、(メタ)アクリレート系モノマー単

*位、すなわち、アクリレート系及びメタアクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、ビニル安息香酸系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位などを包含し、特に(メタ)アクリレート系モノマー単位が好ましい。

【0034】本発明の酸感応性2成分共重合体は、好ましくは、次式(III)により表すことができる。

【0035】

【化23】



【0036】上式において、Rは、同一もしくは異なっているいてもよく、水素原子、ハロゲン原子又は置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基、好ましくは低級アルキル基を表し、R₁は、置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、Zは、記載の炭素原子とともに先に列挙したような脂環式炭化水素構造を完成するのに必要な複数の原子を表し、LACは、前式(1)又は(11)により表されるラクトン構造を表し、そしてk及びmは、それぞれ、当該酸感応性2成分共重合体を構成するモノマー単位の数でありかつそれらの比k:mは、モル比で表して、45～90:10～55である。

【0037】以上に説明したような構造を有する酸感応

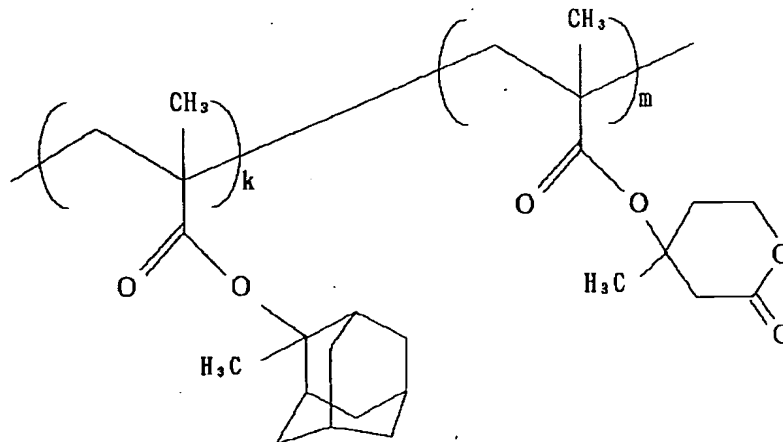
性2成分共重合体の分子量(重量平均分子量、M_w)は、特に限定されることがなくかつ広い範囲で変更できるというものの、通常、約4000～20000の範囲にあるのが好ましい。本発明の実施において有利に用いることのできる酸感応性2成分共重合体は、さらに具体的に示すと、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、次のような共重合体を包含する。なお、式中のk及びmは、それぞれ、前記定義に同じである。2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート/メバロニックラクトンメタクリレート共重合体:

【0038】

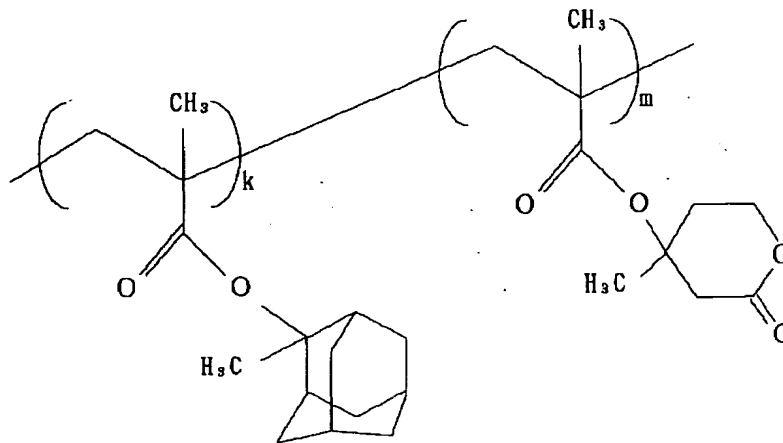
【化24】

21

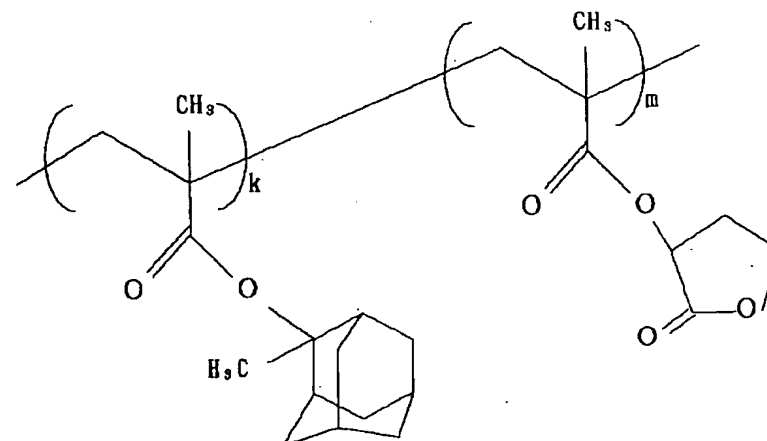
22



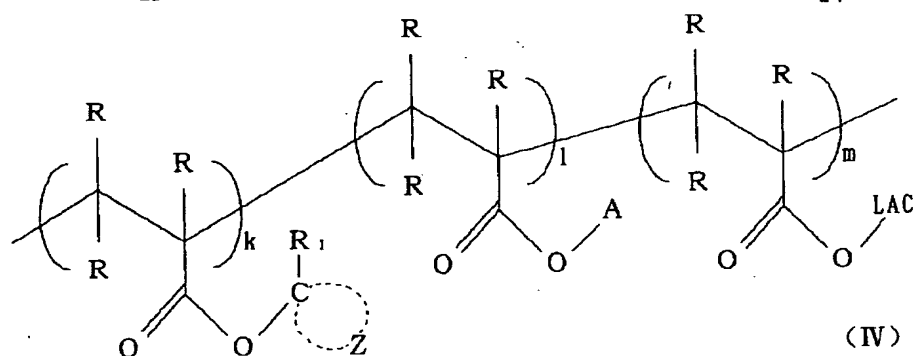
【0039】2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート／γ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート共重合体： * 【0040】
【化25】



【0041】2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート／γ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレート共重合体： ※ 【0042】
【化26】



【0043】また、本発明の酸感応性3成分共重合体は、好ましくは、次式(IV)により表すことができる。 50 【0044】
【化27】



(IV)

【0045】上式において、R、R₁、Z及びLACは、それぞれ、前記定義に同じであり、Aは、酸により脱離可能な任意の保護基、好ましくは、前記Z及びLAC構造以外の保護基、さらに好ましくは、*t*-ブチル基、3-オキソシクロヘキシル基又はテトラヒドロピラニル基、を表し、そしてk、l及びmは、それぞれ、当該酸感応性3成分共重合体を構成するモノマー単位の数でありかつそれらの比k:l:mは、モル比で表して、45~75:15~40:10~35である。なお、 $\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{A}$ 基は、シアノ基、ヒドロキシエチル基、カルボキシル基などの、極性基又はアルカリ可溶性基であってもよい。

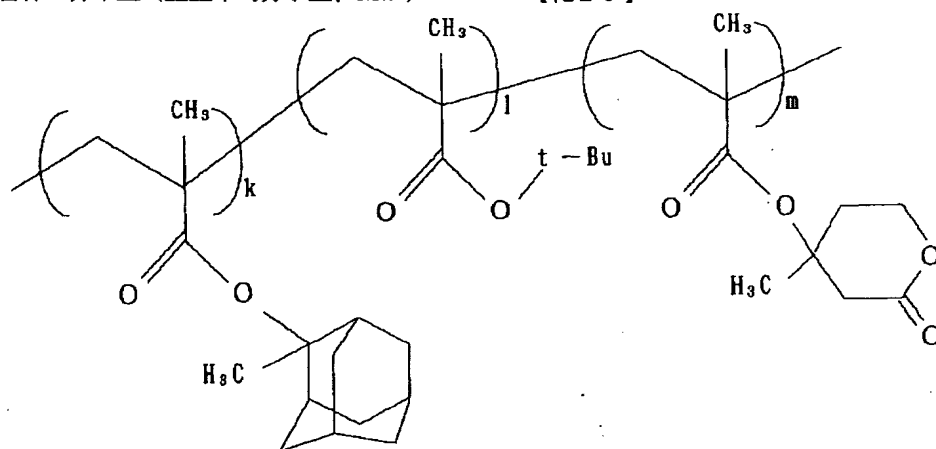
【0046】以上に説明したような構造を有する酸感応性3成分共重合体の分子量（重量平均分子量、M_w）*

*は、特に限定されることがなくかつ広い範囲で変更できるというものの、通常、先に説明した酸感応性2成分共重合体と同様に、約4000~20000の範囲にあるのが好ましい。本発明の実施において有利に用いることのできる酸感応性3成分共重合体は、さらに具体的に示すと、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、次のような共重合体を包含する。なお、式中の*t*-Buは、*t*-ブチル基の略であり、また、k、l及びmは、それぞれ、前記定義に同じである。

2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート/*t*-ブチルメタクリレート/メパロニックラクトンメタクリレート共重合体：

【0047】

【化28】



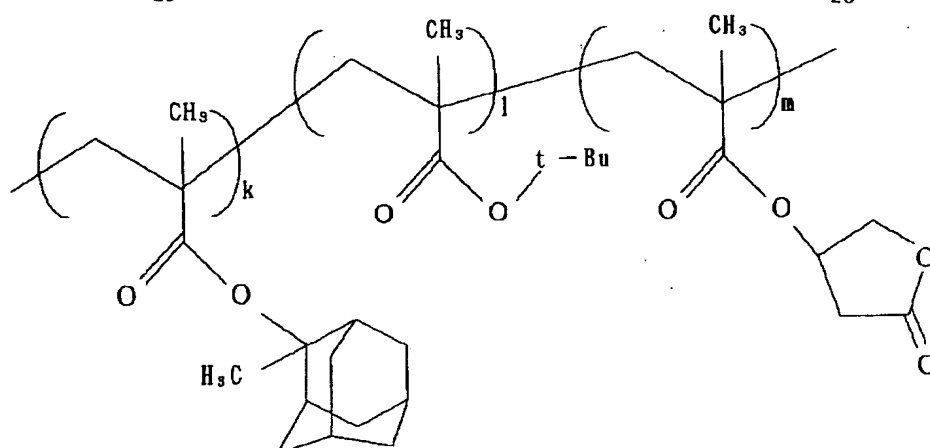
【0048】2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート/*t*-ブチルメタクリレート/ γ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレート共重合体：

【0049】

【化29】

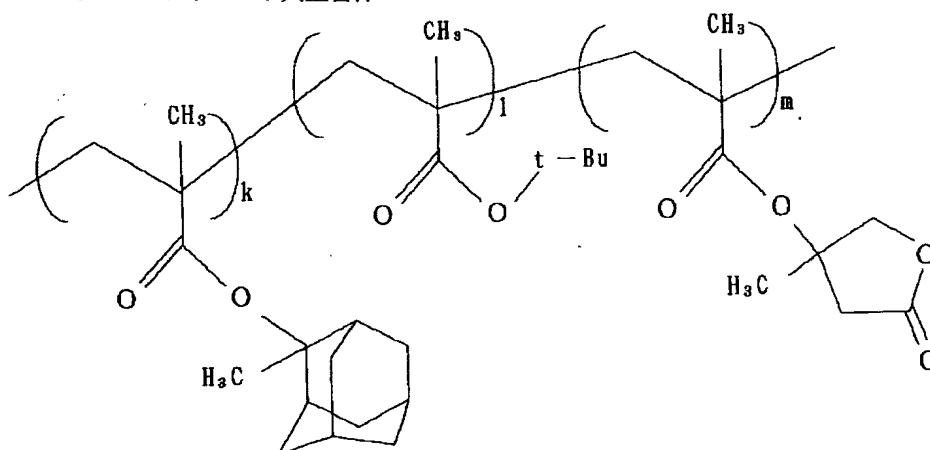
25

26



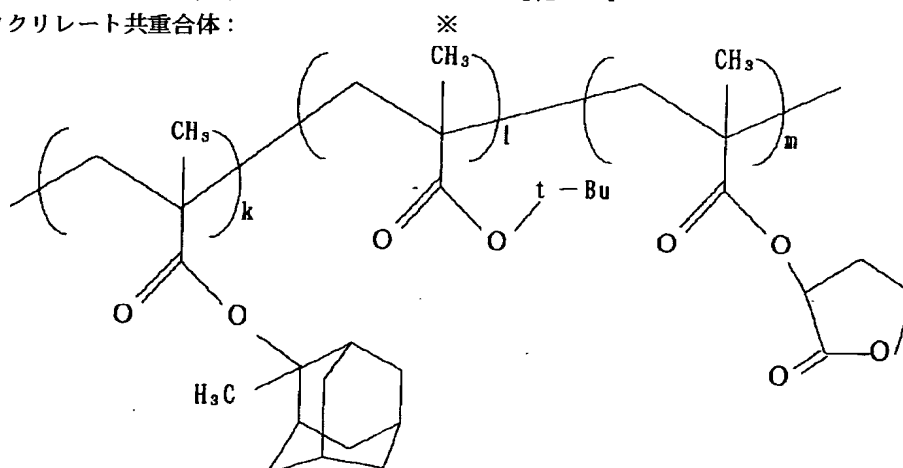
【0050】2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート／*t*-ブチルメタクリレート／3-メチル-γ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート共重合体： *

*【0051】
【化30】



【0052】2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート／*t*-ブチルメタクリレート／γ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレート共重合体： *

※【0053】
【化31】



【0054】上記した酸感応性2成分及び3成分共重合体は、必要に応じて、アルカリ可溶性の重合体又は共重

合体、例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボン酸含有樹脂、その他を追加的に含有し

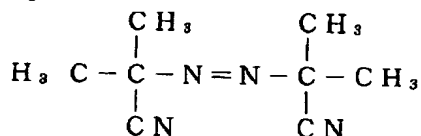
ていてもよい。本発明においては、基材樹脂として使用する上記した酸感応性2成分及び3成分共重合体を調製するに当たって、従来の方法とは異なる方法を採用したことに特徴がある。すなわち、従来の方法では、酸感応性共重合体を形成するための選ばれた単量体を一括して適当な重合開始剤の存在において重合させていたけれども、本発明の場合、酸感応性共重合体を形成するための前記第1及び第2のモノマー単位及び必要に応じて第3のモノマー単位のそれぞれに対応する単量体をそれらの単量体の消費量に応じて重合反応系に添加することによって徐々に重合を行わせることに特徴がある。このような方法で重合を行うと、従来の方法では重合反応の際の反応熱のコントロールができず、実際、反応の初期に、急激な温度の上昇（反応開始より30分程度の間に80℃から90℃に上昇）があり、その結果、従来の技術の項で説明したような不都合が発生したのに反して、比較的に低い温度、通常、約80℃の前後の温度を安定に、1℃前後の変動のみで、維持することができる。また、本発明者の知見によると、この方法は、特に重合反応系がラジカル溶液重合系である場合に効果的である。

【0055】さらに、このような重合反応系において、重合反応は、従来のように重合開始剤のみを存在させて実施してもよいけれども、好ましくは、この重合開始剤に組み合わせて連鎖移動剤の存在において実施し、かつ、その際、酸感応性共重合体の分子量の制御を重合開始剤及び連鎖移動剤の添加の調整により行うことが有利である。ここで、使用する重合開始剤は、常用されている広い範囲のものの中から任意に選択して使用することができるけれども、好ましくは、例えば最も工業的なラジカル溶液重合で共重合体を得ようとする場合は、次のような重合開始剤である。

AIBN (N, N'-アゾビスイソブチロニトリル) :

【0056】

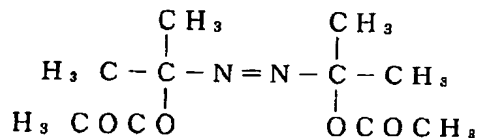
【化32】



【0057】MAIB (ジメチル-2, 2-アゾイソブチラート) :

【0058】

【化33】



【0059】また、連鎖移動剤も、常用されている広い範囲のものの中から任意に選択して使用することが

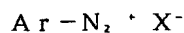
きるけれども、好ましくは、例えば、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルなどである。重合開始剤及び連鎖移動剤の添加量は、所望とする結果などに応じて広く変更することができる。また、重合条件そのものも、従来の方法に準じてその都度最適な条件を決定することができる。

【0060】このようにして酸感応性共重合体を調製すると、その共重合体の分散度を1.7もしくはそれ以下の低いレベルに押さえることができる。精製工程などの付随した処理を伴わないでこのような狭い分散度を得ることができるということは、工数の増加による収率の低下を従来の技術が甘受していたことと比較して、注目値することである。

【0061】本発明による酸感応性共重合体の調製は、従来より使用されている重合装置を使用して実施することができる。また、これを実験室的規模で実施する場合も、一般的に入手可能な器具を使用して、同様に実施することができる。例えば、図1は、本発明により酸感応性共重合体の調製を行うための重合装置の一例を示した模式図である。図示の重合装置は、反応容器1を油浴6に入れ、また、その油浴6を加熱装置7に載置するように構成されている。反応容器1は、三口フラスコであり、1つの口には滴下漏斗2が、もう1つの口にはリービッヒ冷却器3が、さらにもう1つの口には温度計4が、それぞれ取り付けられている。さらに、反応容器1の底には攪拌子5も入れられている。このような重合装置を使用して、反応容器1に反応溶媒を入れ、滴下漏斗2から単量体溶液を本発明の手順に従って滴下すると、所望の共重合体を回収することができる。また、単量体溶液の滴下のため、滴下漏斗2に代えて送液ポンプ（図示せず）などの手段を採用してもよい。

【0062】本発明による化学増幅型レジスト材料において、前記したような酸感応性2成分及び3成分共重合体は、それと組み合わせて酸発生剤を使用する。本発明で使用する酸発生剤（「光酸発生剤」とも呼ばれる）は、レジストの化学において一般的に用いられている酸発生剤、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線、レーザー光などの放射線の照射によりプロトン酸を生じる物質であることができる。本発明の実施において適当な酸発生剤は、以下に列挙するものに限定されないけれども、次のようなものを包含する。

(1) 次式により表されるジアゾニウム塩:

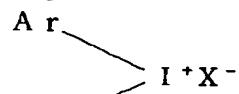


(上式において、Arは、置換もしくは非置換の芳香族基、例えばフェニル基など、又は脂環式基を表し、そしてXは、ハロゲン、例えばCl、Br、IあるいはF、BF₄、BF₆、PF₆、AsF₆、SbF₆、CF₃SO₃、ClO₄、又は有機スルホン酸アニオンなどを表す)。

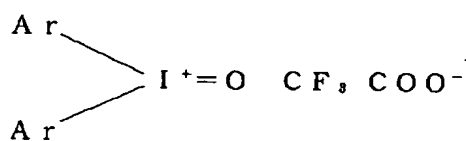
(2) 次式により表されるヨードニウム塩:

【0063】

【化34】



又は

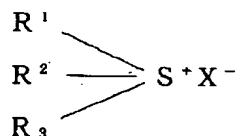


【0064】(上式において、Ar及びXは、前記定義に同じである)。

(3) 次式により表されるスルホニウム塩：

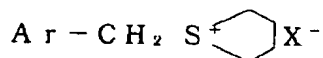
【0065】

【化35】



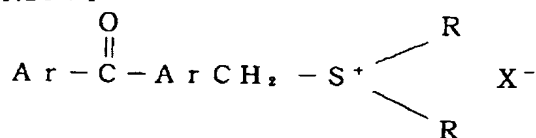
【0066】

【化36】



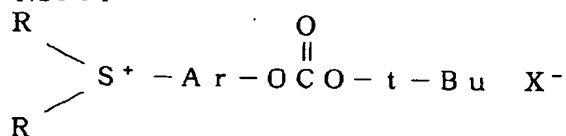
【0067】

【化37】



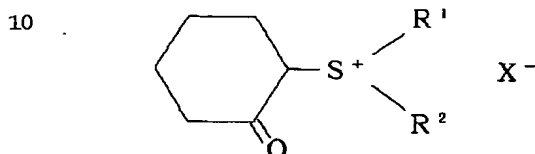
*【0068】

【化38】



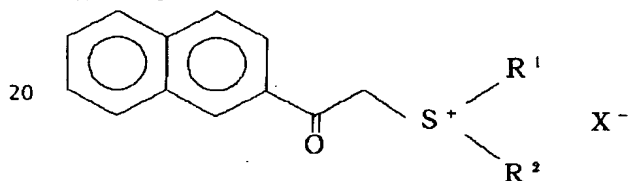
【0069】

【化39】



【0070】

【化40】

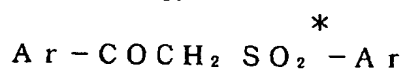


【0071】(上式において、R、Ar及びXは、それぞれ、前記定義に同じであり、そしてR¹、R²及びR³は、同一もしくは異なってもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくは任意の置換基、例えばハロゲン原子、アルキル基、アリール基などを表し、例えば、Rはメチル基などであり、R¹、R²及びR³はフェニル基などである)。

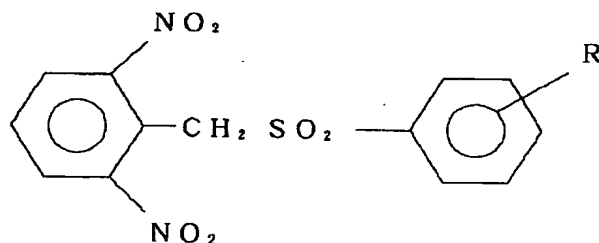
(4) 次式により表されるスルホン酸エステル：

【0072】

【化41】



又は

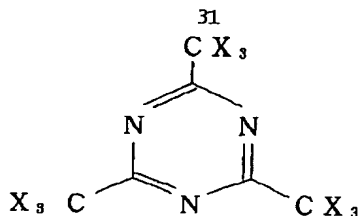


【0073】(上式において、Ar及びRは、前記定義に同じである)。

(5) 次式により表されるオキサアゾール誘導体：

【0074】

【化42】

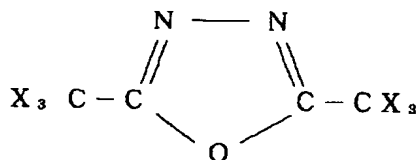


【0075】（上式において、Xは前記定義に同じであり、但し、 $-CX_3$ 基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってもよい）。

（6）次式により表されるs-トリアジン誘導体：

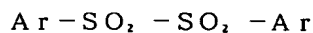
【0076】

【化43】



*【0077】（上式において、Xは前記定義に同じであり、但し、 $-CX_3$ 基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってもよい）。

（7）次式により表されるジスルホン誘導体：



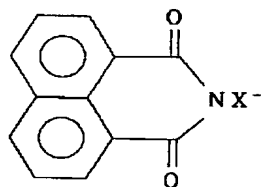
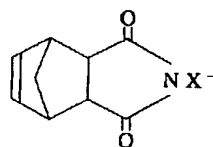
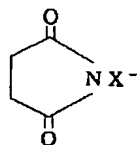
（上式において、Arは前記定義に同じである）。

（8）次式により表されるイミド化合物：

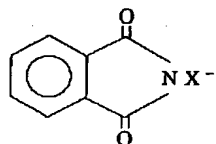
【0078】

【化44】

*



又は



【0079】（上式において、Xは前記定義に同じである）。

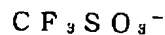
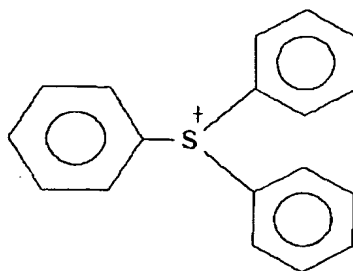
（9）その他、例えばオキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなど。これらの酸発生剤は、さらに具体的にいくつかの例を示すと、次のよ※

※うな化合物である。

トリフェニルスルホニウムトリフレート：

【0080】

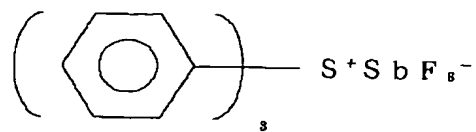
【化45】



【0081】トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート：

【0082】

【化46】

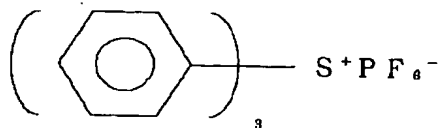


33

ホスフェート：

【0084】

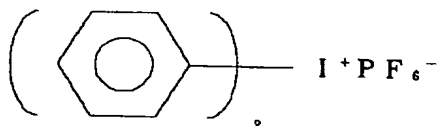
【化47】



【0085】ジフェニルアイオードヘキサフルオロホスフェート：

【0086】

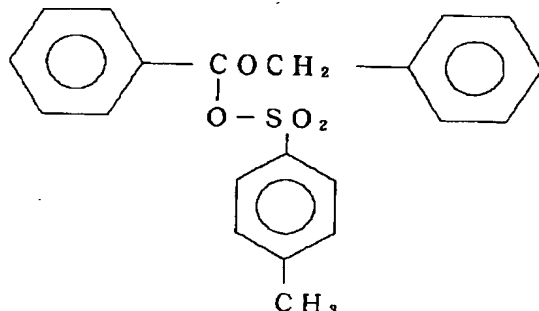
【化48】



【0087】ベンゾイントシレート：

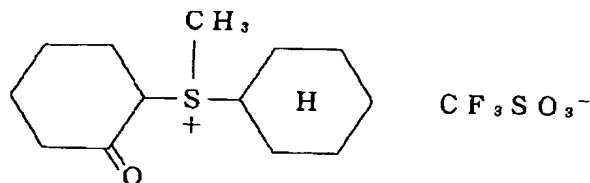
【0088】

【化49】



20

* 30



【0093】本発明による化学増幅型レジスト材料は、上記したような酸感応性共重合体と酸発生剤とを出発物質として使用して調製することができる。かかるレジスト材料の調製は、例えば、本発明方法に従い調製した共重合体に酸発生剤を添加し、さらに塗膜用の分散媒である有機溶剤、例えば乳酸エチルなどを添加して溶解し、レジスト溶液とすることができる。化学増幅型レジスト材料の調製において、酸感応性共重合体に添加する酸発生剤の量は、広い範囲にわたって変更することができ、一般には約1～30重量%の範囲、好ましくは約1～15重量%の範囲である。

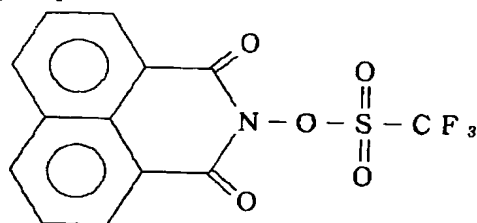
【0094】また、このようなレジストの溶液の調製に用いる溶媒は、レジストの種類、塗布条件、その他のファクタに応じていろいろに変更し得るというものの、好

34

* 【0089】ナフチルイミジルトリフレート：

【0090】

【化50】



10

【0091】シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）-スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート：

【0092】

【化51】

ましくは、例えば乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチルビルベート、シクロヘキサノンなどの有機溶媒である。特に、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチルビルベートなどを使用すると、よりコントラストの高いレジストパターンを得ることができる。必要に応じて、補助溶媒を添加してもよい。また、レジスト溶液塗布後のストリーションを防止するため、界面活性剤を添加することも有効である。さらにまた、必要に応じて、酸のクエンチャーである置換アミン系化合物やニトリル化合物、N-メチルピロリドン等の弱塩基性化合物を添加してもよい。

【0095】本発明はまた、上記したような本発明の化学増幅型レジスト材料を被処理基板上に塗布してレジス

40

50

ト膜を形成し、被処理基板上に形成されたレジスト膜を該レジスト膜中に含まれる酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターンの形成方法にある。

【0096】本発明によるレジストパターンの形成方法では、露光工程と現像工程の間、露光後のレジスト膜を高められた温度で加熱すること、すなわち、以下に説明するところの露光後ベーク（PEB、単に「ポストベーク」と呼ぶこともある）を行うこと、が必須である。本発明によるレジストパターンの形成は、化学増幅型レジスト材料で一般的な手法を使用して実施することができるというものの、好ましくは、次のようにして実施することができる。

【0097】最初に、上記のようにして調製した化学増幅型レジスト材料の溶液を被処理基板上に塗布する。ここで使用する被処理基板は、半導体装置及びその他の装置において通常用いられているいかなる基板であってもよく、具体的には、シリコン基板等の半導体基板やガラス基板、基板上に形成された各種の層膜、例えば酸化膜、ポリシリコン層、窒化膜、アルミニウム配線などをあげることができる。これらの基板は、すでに回路が作りこまれていても、あるいは作りこまれていなくてもよい。これらの基板は、場合によっては、レジストとの密着性を向上させるために、例えばヘキサメチルジシラザン（HMDS）などのような密着促進剤で前処理しておくことが好ましい。

【0098】レジスト溶液の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどのような常用の塗布装置を使用して行うことができる。好ましくは、スピンコータを使用してレジスト溶液を被処理基板上に滴下することができる。形成されるレジスト膜の膜厚は、得られるレジストパターンの用途などのファクターに応じて広く変更し得るというものの、通常約0.3～2.0μmの範囲である。

【0099】次いで、好ましくは、放射線を選択的に露光する前に、上記工程で形成されたレジスト膜を約40～170℃、好ましくは約60～120℃の温度で約60～180秒間にわたってプリベークする。このプリベークには、例えばホットプレートのような加熱手段を用いることができる。また、もしもレジスト膜の上にさらにカバーコートを実施するような場合には、例えば、オレフィン樹脂の溶液をスピンコート法によりレジスト膜上に塗布した後、その樹脂塗膜を所定の温度でベークを行うことによってカバーコートとすることができる。

【0100】レジスト膜の形成及びプリベーク後、そのレジスト膜を常用の露光装置で、レチクルを介して放射線に選択露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線・真空紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、エキシマステッパ、その他である。

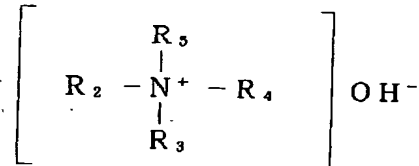
露光条件は、その都度、適当な条件を選択することができる。この選択露光の結果、レジスト膜に含まれる酸発生剤から酸が発生せしめられ、最終的にはレチクル上の回路パターンが焼き付けられる。

【0101】次いで、露光後のレジスト膜を直ちに露光後ベーク（PEB）することによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは、先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60からレジストの基材樹脂の分解温度までの温度、好ましくは約90～150℃である。なお、カバーコートを使用した場合には、この露光後ベークの後であって現像の前、所定の剥離液でカバーコートを剥離除去する。

【0102】露光後ベークを完了した後、露光後のレジスト膜を常法に従って液体現像する。ここで使用する現像液は、この技術分野で一般的に用いられている現像液の中から、適当なものを任意に選択することができる。とりわけ好ましい現像液は、現像剤としての、次式のアンモニウム化合物：

【0103】

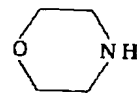
【化52】



【0104】（式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ、同一もしくは異なってもよく、1～6個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基を表す）、次式のモルフォリン化合物：

【0105】

【化53】



【0106】又はその混合物の水溶液又はアルコール溶液を含む現像液である。現像剤としてのアンモニウム化合物の好ましい例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、テトラメチルアンモニウムハイドロキッド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムハイドロキッド（TEAH）、テトラプロピルアンモニウムハイドロキッド（TPAH）、テトラブチルアンモニウムハイドロキッド（TBAH）、などを包含する。

【0107】これらの現像剤を水に溶解するかもしくは、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールに溶解して現像液となす。溶解する現像剤の濃度は、広く変更することができるけれども、一般的に約0.1～15重量%の範囲、好ましくは約0.1～10重量%の範囲である。通常、TMAHの

2. 38重量%水溶液を現像液として使用する。現像時間は、これも特に限定されるわけではないけれども、一般的に約10秒～20分間の範囲、好ましくは30秒～5分間の範囲である。現像の結果、レジスト膜の露光域が溶解除去せしめられて、所望とするレジストパターンを得ることができる。最後に、得られたレジストパターンも常法に従って純水でリンスし、そして乾燥する。

【0108】

【実施例】次いで、本発明をその実施例を参照して説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではないことを理解されたい。

実施例1

2-メチル-2-アダムンチルメタクリレート/メバロニックラクトンメタクリレート共重合体(2MA dMA-MLMA)の調製: 図1に示したような反応容器を用意し、それに55gの1, 4-ジオキサン(溶媒として)を入れた。さらに、滴下液として使用するため、0.08モルの2-メチル-2-アダムンチルメタクリレート(2MA dMA)、0.08モルのメバロニックラクトンメタクリレート(MLMA)、1モル%(単量体の全量に対して)のAIBN(N, N'-アゾイソブチロニトリル、重合開始剤として)、2モル%(単量体の全量に対して)のメルカプトプロピオン酸-2-エチルヘキシル(連鎖移動剤として)、そして20gの1, 4-ジオキサンを混合した。1, 4-ジオキサンを入れた反応容器を70℃に温度制御された油浴中に浸漬して加温し、70℃の温度で約2時間をかけて滴下液を滴下した。さらに、70℃の温度で約4時間にわたって反応を続けた。反応の完了後、反応系を室温に戻してから、反応液を約1リットルのメタノール中に投入して重合物を沈殿させた。沈殿の乾燥後、重合物をテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、その溶液を再度約1リットルのメタノール中に投入した。再び生成した沈殿を濾別し、乾燥した。同様の操作を2回繰り返したところ、収率62%で樹脂状物が得られた。この樹脂状物を¹H-NMRで分析したところ、2-メチル-2-アダムンチルメタクリレート/メバロニックラクトンメタクリレート共重合体(組成比50:50)であることが確認された。さらに、この共重合体の分子量をGPCで測定したところ、重量平均分子量(Mw)が6069、そして分散度(Mw/Mn)が1.32であった。

実施例2

レジストパターンの形成: 前記実施例1において調製した共重合体(2MA dMA-MLMA)を乳酸エチル(EL)に溶解して14重量%溶液とした後、得られた溶液に酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート(TPSSO₃CF₃)を共重合体の2重量%の量で添加し、樹脂分が14重量%になるように乳酸エチルに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理して密着性を強化し

たシリコン基板上にスピンコートし、90℃のホットプレート上で60秒間ブリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0109】次いで、得られたレジスト膜の上にポリオレフィン樹脂をコーティングして保護膜を形成した後、ArFエキシマレーザ露光装置(ニコン社製、NA=0.55)で、IC回路のパターンを描画したレチクルを通して波長193nmのArFレーザ光に選択露光した。露光の完了後直ちに、レジスト膜を90℃のホットプレート上で60秒間露光後ベーク(PEB)した。保護膜を剥離した後、レジスト膜を2.38重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロキッド(TMAH)水溶液からなる現像液、東京応化製のNMD-3、で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。その結果、露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが0.17μmのL&S(ライン・アンド・スペース)の解像度で得られた。なお、この時の露光量は、13mJ/cm²であった。

比較例1

2-メチル-2-アダムンチルメタクリレート/メバロニックラクトンメタクリレート共重合体(2MA dMA-MLMA)の調製: 0.08モルの2-メチル-2-アダムンチルメタクリレート(2MA dMA)、0.08モルのメバロニックラクトンメタクリレート(MLMA)及び15モル%(単量体の全量に対して)のAIBN(N, N'-アゾイソブチロニトリル)を1, 4-ジオキサン(溶媒として)に溶解して1, 4-ジオキサンの3モル/L溶液とした。次いで、この1, 4-ジオキサン溶液を80℃に温度制御された油浴中に浸漬して加温し、80℃の温度で約6時間にわたって反応を行わせた。反応の完了後、反応系を室温に戻してから、反応液を約1リットルのメタノール中に投入して重合物を沈殿させた。沈殿の乾燥後、重合物をテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、その溶液を再度約1リットルのメタノール中に投入した。再び生成した沈殿を濾別し、乾燥した。同様の操作を2回繰り返したところ、収率40%で樹脂状物が得られた。この樹脂状物を¹H-NMRで分析したところ、2-メチル-2-アダムンチルメタクリレート/メバロニックラクトンメタクリレート共重合体(組成比50:50)であることが確認された。さらに、この共重合体の分子量をGPCで測定したところ、重量平均分子量(Mw)が17252、そして分散度(Mw/Mn)が3.26であった。

比較例2

レジストパターンの形成: 前記比較例1において調製した共重合体(2MA dMA-MLMA)を乳酸エチル(EL)に溶解して14重量%溶液とした後、得られた溶液に酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート(TPSSO₃CF₃)を共重合体の2重量%の量で添加し、樹脂分が14重量%になるように乳酸エ

チルに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で前処理して密着性を強化したシリコン基板上にスピンコートし、90℃のホットプレート上で60秒間ブリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0110】次いで、得られたレジスト膜の上にポリオレフィン樹脂をコーティングして保護膜を形成した後、ArFエキシマレーザ露光装置（ニコン社製、NA=0.55）で、IC回路のパターンを描画したレチクルを通して波長193nmのArFレーザ光に選択露光した。露光の完了後直ちに、レジスト膜を90℃のホットプレート上で60秒間露光後ベーク（PEB）した。保護膜を剥離した後、レジスト膜を2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液からなる現像液、東京応化製のNMD-3、で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。その結果、露光に用いたレーザ光パターンに相当するレジストパターンが0.17μmのL&S（ライン・アンド・スペース）の解像度で得られた。しかし、このレジストパターンでは、その上部が丸くなっており、また、パターン*20

*ン間の残渣も認められた。なお、この時の露光量は、18mJ/cm²であった。

【0111】

【発明の効果】本発明によれば、基材樹脂として使用する酸感応性共重合体を特定の重合条件下で調製することにより、高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性を有して、特性の樹脂ロットごとのばらつきの少ない化学増幅型レジスト材料を提供することができる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のレジスト材料の基材樹脂を調製するために用いられた重合装置の構成を示した模式図である。

【符号の説明】

- 1…反応容器
- 2…滴下漏斗
- 3…リービヒ冷却器
- 4…温度計
- 5…攪拌子
- 6…油浴
- 7…加熱装置

【図1】

図1

